

86-030139/11.  
BARTHELL E

A41 E12

BART/ 31.08.84  
\*DE 3432-082-A

A(1-D10) E(5-A, 10-C4G)

31.08.84-DE-432082 (06.03.84) C07c-57/0.  
Prepn. of aq. soln. of alkali acrylate - by addn. aq. slurry of alkaline earth carbonate to acrylic acid and reacting with alkali bi carbonate  
C86-029921

EXAMPLE

720 kg acrylic acid was added rapidly to a slurry of 50 kg  $\text{CaCO}_3$  in 2160 kg water, followed by stirring for 0.5 hr. Addn. of 840 kg  $\text{NaHCO}_3$  was followed by stirring for 0.5 hr and sepn. of the soln. from the  $\text{CaCO}_3$ .

The process took 6 hrs thus allowing 4 operations/day, and a prodn. of 12.4 t of 30% Na acrylate soln./day.  
(4pp510JWDwgNo0/0).

Aq. solns. of alkali salts of acrylic acid are prepd. by combining an aq. slurry of an alkaline earth carbonate with acrylic acid, to form the alkaline earth acrylate, converting this to alkali acrylate by addn. of an alkali bicarbonate, and sepg. the soln. from the alkaline earth carbonate.

ADVANTAGE

Solns. contg. up to 50% of alkali acrylate, free from by-prods. which retard polymsn. of the solns., can be obtd.

PREFERRED PROCESS

The alkaline earth carbonate slurry is satd. with  $\text{CO}_2$  at room temp. and at normal or excess press. before admixture with the acrylic acid.

The acrylic acid, or aq. soln., is esp. stabilised with  $\text{Cu(II)}$  ions.  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{NaHCO}_3$  are pref. reactants.

DE3432082-A

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

18 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3432082 A1

13  
51 Int. Cl. 4:  
C07 C 57/04  
C 07 C 61/41

21 Aktenzeichen: P 34 32 082.2  
22 Anmeldetag: 31. 8. 84  
43 Offenlegungstag: 6. 3. 88

DE 3432082 A1

71 Anmelder:  
Barthell, Erhard, Dr.; Schmid, Otto, Dr., 4150  
Krefeld, DE

72 Erfinder:  
gleich Anmelder

Bibliotheek  
Bur. Ind. Eigendom  
7 APR. 1986

54 Verfahren zur Herstellung waessriger Lösungen von Alkaliacrylat

Herstellung wässriger Lösungen von Alkaliacrylaten bei Raumtemperatur, indem Acrylsäure in Gegenwart von CO<sub>2</sub> mit Erdalkalikarbonat in Erdalkaliacrylat und dieses durch Umsätzen mit Alkalikarbonat oder -sulfat in Alkaliacrylat überführt und das gebildete Erdalkalikarbonat oder -sulfat abgetrennt wird. Die Acrylsäure kann durch Cu-II-Ionen stabilisiert sein.

DE 3432082 A1

EPO COPY



1. Verfahren zur Herstellung waessriger Loesungen von Alkalisalzen der Acrylsaeure, dadurch gekennzeichnet, dass durch Vereinigung einer waessrigen Aufschlemmung eines Erdalkalikarbonats mit Acrylsaeure das Erdalkalisalz der Acrylsaeure erzeugt und dieses durch Zugabe eines Alkalibikarbonats in Alkaliacrylat ueberfuehrt und dessen entstandene Loesung vom Erdalkalikarbonat abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Aufschlemmung des Erdalkalikarbonats vor der Vereinigung mit der Acrylsaeure bei normalem oder unter Ueberdruck mit CO<sub>2</sub> gesaettigt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Vermischung der Erdalkalikarbonataufschlemmung mit der Acrylsaeure bei Raumtemperatur erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 3 dadurch gekennzeichnet, dass eine mit Cu-II-Ionen stabilisierte Acrylsaeure oder deren waessrige Loesung verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 und 4 dadurch gekennzeichnet, dass als Erdalkalikarbonat CaCO<sub>3</sub> und als Alkalibikarbonat NaHCO<sub>3</sub> verwendet werden.

3432082

Die Neutralisation von Acrylsäure oder deren Lösungen mit Alkalien oder deren Lösungen führt zu Neutralisaten, die Nebenprodukte, insbesondere das Alkalisalz der Beta-Hydroxypropionsäure enthalten, da das örtliche Auftreten von pH-Werten  $>8$  beim Einbringen des Alkalis oder dessen Lösung nicht vermieden werden kann. Die Nebenprodukte, insbesondere das Alkalisalz der Beta-Hydroxypropionsäure machen die so hergestellten Alkaliacrylatlösungen für Zwecke der radikalischen Polymerisation oder Kopolymerisation mit anderen Monomeren unbrauchbar. Die Nebenprodukte, insbesondere das Alkalisalz der Beta-Hydroxypropionsäure wirken als Radikalstopper, sodass die Polymerisation entweder gar nicht startet oder nur zu niedermolekularen Polymeren führt.

Mit Alkalibikarbonaten, insbesondere  $\text{NaHCO}_3$ , oder deren Lösungen lassen sich zwar für die Polymerisation oder Kopolymerisation geeignete Neutralisate der Acrylsäure herstellen, sofern man die Neutralisation bei maximal 0 Grad C durchführt. Dieses Verfahren hat Nachteile: Einerseits scheidet Wasser als Kühlmittel aus, andererseits erhält man aufgrund der stoffmanenten Schwerlöslichkeit der Alkalibikarbonate, insbesondere des  $\text{NaHCO}_3$ , nur Neutralisate mit niedrigem Gehalt an Alkaliacrylat. Zum Beispiel ergibt die Neutralisation einer 50%-igen Acrylsäure mit einer bei 0 Grad C gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung ein Neutralisat mit nur rund 6,4% Natriumacrylat.

Es wurde gefunden, dass sich bis 50% Alkaliacrylat, insbesondere Natriumacrylat enthaltende Lösungen frei von der Polymerisation dieser Lösungen hemmenden Nebenprodukten gewinnen lassen, wenn man Acrylsäure oder deren Lösungen, die mit Cu-II-Ionen stabilisiert sein können bei Raumtemperatur in eine überschießendes Erdalkalibikarbonat, insbesondere  $\text{CaCO}_3$ , enthaltende Aufschlemmung einbringt. Im Hinblick auf die Schwerlöslichkeit der Erdalkalibikarbonate startet die Neutralisation zunächst langsam, beschleunigt sich aber in der Masse, in der das bei der Neutralisation entstehende  $\text{CO}_2$  die Löslichkeit des Erdalkalibikarbonats unter Erdalkalibikarbonatbildung verbessert. Es ist daher von Vorteil von Anfang an die Erdalkalibikarbonataufschlemmung mit  $\text{CO}_2$  zu sättigen, wobei zur weiteren Steigerung der  $\text{CO}_2$ -Sättigung der Aufschlemmung auch unter Überdruck gearbeitet werden kann, zumal die in der Technik üblichen Rührwerksreaktoren in der Regel einem Mindestbetriebsdruck von 3 atue genügen. Das entstehende und/oder zugeführte  $\text{CO}_2$  bewirkt zusätzlich, dass die gesamte Reaktionsmasse ständig einen pH-Wert  $<8$  besitzt, sodass die Wasseranlagerung an die Doppelbindung der Acrylsäure und damit die Bildung von Beta-Hydroxypropionsäure verhindert wird. Nach Einbringung der Acrylsäure oder deren Lösung wird kurz nachgerührt und anschließend die Lösung bzw. Aufschlemmung des Erdalkaliacrylats mit einer der Acrylsäuremenge äquivalenten Alkalibikarbonatmenge portionsweise versetzt, wobei das Erdalkalisalz der Acrylsäure in das Alkalisalz überführt wird und Erdalkalibikarbonat und event. als Stabilisator verwendete Cu-II-Ionen als basische Karbonate ausfallen. Nach Abtrennen der Ausfällung erhält man eine Alkaliacrylatlösung, die sich bestens zur Polymerisation oder Kopolymerisation verwenden lässt.

Die vorbeschriebene Arbeitsweise kann auch kontinuierlich gestaltet werden, indem zum Beispiel die Erdalkalibikarbonataufschlemmung in einem Schleifenreaktor umgepumpt wird und gleichzeitig Erdalkalibikarbonataufschlemmung und Acrylsäure oder deren Lösung eingespeist und wässriges Erdalkaliacrylat ausgeschleust und  $\text{CO}_2$  entspannt werden wobei im Reaktor Normal- oder Überdruck gehalten werden kann.

EPO COPY

BEST AVAILABLE COPY

Die folgenden Beispiele sollen das neue Verfahren eingehender darstellen:

### Beispiel 1:

In einem Rührwerksreaktor werden in eine Aufschlemmung von 500 kg  $\text{CaCO}_3$  in 2160 kg Wasser 720 kg Acrylsäure schnellstmöglich einlaufen gelassen. Nach 0,5-stündigem Nachrühren wird portionsweise mit 840 kg  $\text{NaHCO}_3$  versetzt, abermals 0,5 Stunden nachgerührt und vom gebildeten  $\text{CaCO}_3$  abgetrennt. Der gesamte Vorgang lässt sich in 6 Stunden durchführen, sodass 4 Chargen/Tag durchführbar sind und 12,4 t 30%-ige Natriumacrylatlösung/Tag gewonnen werden können, entsprechend einer Jahresproduktion von mindestens 2400 t bei 200 Arbeitstagen.

### Beispiel 2:

In einem Rundkolben mit Rührwerk werden in eine Aufschlemmung von 99 g  $\text{BaCO}_3$  in 220 ml Wasser, die mit  $\text{CO}_2$  gesättigt ist, 72 g Acrylsäure bei Raumtemperatur eingetragen. Nach kurzem Nachrühren wird portionsweise mit 84 g  $\text{NaHCO}_3$  versetzt, nachgerührt und nach Sedimentation des  $\text{BaCO}_3$  die gebildete ca. 30%-ige Natriumacrylatlösung dekantiert.

### Beispiel 3:

Werden 200 g der Natriumacrylatlösung gemäß Beispiel 2 mit Kaliumpersulfat initiiert, so entsteht unter Temperatursteigerung bis 95 Grad C ein steifes Gel. Werden 200 g Natriumacrylatlösung (30%-ig), die durch übliche Neutralisation mit  $\text{NaHCO}_3$  gewonnen wurde, mit Kaliumpersulfat initiiert, so tritt weder ein Temperaturanstieg noch eine Viskositätszunahme der Lösung ein: Die Polymerisation ist offensichtlich inhibiert.

EPO COPY

BEST AVAILABLE COPY